

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-310823

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 2 1 D 9/08		C 2 1 D 9/08 E
B 2 1 B 19/04		B 2 1 B 19/04
// C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z
38/40		38/40
38/50		38/50
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)		
(21) 出願番号	特願平10-120650	(71) 出願人 000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号
(22) 出願日	平成10年(1998) 4 月30日	(72) 発明者 岡 正春 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新 日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
		(72) 発明者 坂本 俊治 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新 日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
		(72) 発明者 丸山 和士 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1 番 1 号 新 日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
		(74) 代理人 弁理士 田村 弘明 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 低温靱性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼管の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、降伏応力が650Mpaを超える高強度を有しかつ優れた低温靱性を有するマルテンサイト系ステンレス鋼管の製造方法を提供する。

【解決手段】 重量%で、C:0.10~0.18、Si:0.5以下、Mn:0.1~1.5 以下、P:0.02以下、S:0.01以下、Cr:12 ~ 14、Ni:1~3 、Al:0.3以下、N:0.001 ~0.08、を含有し、更に、必要に応じて、Mo:0.5以下、Cu:1.5以下、Ti:0.001~0.05、Ca:0.001~0.01の 1 種または 2 種以上を含有し、残部が Fe 及び不可避免的不純物からなるマルテンサイト系ステンレス鋼を熱間圧延法により造管した後、必要に応じて A c 3 点以上950 °C以下の温度域に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、A c 1 点以上 A c 3 点以下の温度に加熱し続いて室温まで冷却し、しかる後 A c 1 点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量%で、

C : 0.10~0.18%、

Si : 0.5%以下、

Mn : 0.1~1.5%、

P : 0.02%以下、

S : 0.01%以下、

Cr : 12~14%、

Ni : 1~3%、

Al : 0.3%以下、

N : 0.001~0.08%

を含有し、残部が Fe 及び不可避免の不純物からなるマルテンサイト系ステンレス鋼を熱間圧延法により造管した後、Ac1 点以上 Ac3 点以下の温度に加熱し続いて室温まで冷却し、しかる後、Ac1 点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする低温靱性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 2】 重量%で、

C : 0.10~0.18%、

Si : 0.5%以下、

Mn : 0.1~1.5%、

P : 0.02%以下、

S : 0.01%以下、

Cr : 12~14%、

Ni : 1~3%、

Al : 0.3%以下、

N : 0.001~0.08%

を含有し、さらに、

Mo : 0.5%以下、

Cu : 1.5%以下、

Ti : 0.001~0.05%、

Ca : 0.001~0.01%

の 1 種または 2 種以上を含有し、残部が Fe 及び不可避免の不純物からなるマルテンサイト系ステンレス鋼を熱間圧延法により造管した後、Ac1 点以上 Ac3 点以下の温度に加熱し続いて室温まで冷却し、しかる後、Ac1 点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする低温靱性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 3】 重量%で、

C : 0.10~0.18%、

Si : 0.5%以下、

Mn : 0.1~1.5%以下、

P : 0.02%以下、

S : 0.01%以下、

Cr : 12~14%、

Ni : 1~3%、

Al : 0.3%以下、

N : 0.001~0.08%

を含有し、残部が Fe 及び不可避免の不純物からなるマル

テンサイト系ステンレス鋼を熱間圧延法により造管した後、Ac3 点以上 950℃以下の温度域に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、Ac1 点以上 Ac3 点以下の温度に加熱し続いて室温まで冷却し、しかる後、Ac1 点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする低温靱性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 4】 重量%で、

C : 0.10~0.18%、

10 Si : 0.5%以下、

Mn : 0.1~1.5%以下、

P : 0.02%以下、

S : 0.01%以下、

Cr : 12~14%、

Ni : 1~3%、

Al : 0.3%以下、

N : 0.001~0.08%

を含有し、さらに、

Mo : 0.5%以下、

20 Cu : 1.5%以下、

Ti : 0.001~0.05%、

Ca : 0.001~0.01%

の 1 種または 2 種以上を含有し、残部が Fe 及び不可避免の不純物からなるマルテンサイト系ステンレス鋼を熱間圧延法により造管した後、Ac3 点以上 950℃以下の温度域に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、Ac1 点以上 Ac3 点以下の温度に加熱し続いて室温まで冷却し、しかる後、Ac1 点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする低温靱性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼管の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温靱性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】マルテンサイト系ステンレス鋼は、AISI 420 鋼に代表されるように、強度、耐 CO₂ 腐食性に優れ比較的安価であることから 1980 年頃より油井管として適用されてきた。通常は製管後、焼き入れ・焼戻し処理して製造されるが、低温靱性が不十分であるため寒冷地での使用が制限されている。そこで、優れた低温靱性を得るための製造方法として、特開平 3-75308 号公報などに見られるような、オーステナイト化後の冷却速度を大きくし粗大クロム炭化物の析出を抑制する製造方法や、特開平 5-263134 号公報などに見られるような、焼戻し後の冷却速度を大きくし粗大クロム炭化物の析出を抑制する製造方法や、特開平 4-210453 号公報などに見られるようなオーステナイト化時の昇温速度を大きくしかつ保定時間を短くしてオー

40

50

ステナイト粒径の粗大化を防止する製造方法や、特開昭63-238217号公報や特開昭63-241117号公報などに見られるように加工熱処理法を利用する製造方法などが提案されている。しかしながら、これらの策をとってもなお降伏応力が650Mpaを超える高強度材においては十分な低温靱性が得られていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記したような問題点を解決しようとするものであって、降伏応力が650Mpaを超える高強度を有しかつ優れた低温靱性を有するマルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

*

C : 0.10~0.18%、
Mn : 0.1~1.5%以下、
S : 0.01%以下、
Ni : 1~3%、
N : 0.001~0.08%
Mo : 0.5%以下、
Ti : 0.001~0.05%、

を含有し、さらに、必要に応じて、

20

の1種または2種以上を含有し、残部がFe及び不可避免的な不純物からなるマルテンサイト系ステンレス鋼を熱間圧延法により造管した後、必要に応じてAc3点以上950℃以下の温度域に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、Ac1点以上Ac3点以下の温度に加熱し続いて室温まで冷却し、しかる後、Ac1点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする低温靱性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼管の製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。マルテンサイト系ステンレス鋼の代表的鋼種であるAISI420鋼(0.2%C-1.3%Cr)をAc1点以上Ac3点以下の温度に加熱すると逆変態オーステナイトが生成するが、続いて室温まで冷却すると逆変態したオーステナイトはマルテンサイトに変態するため残留オーステナイトはほとんど生成しない。ところがC量を0.18%以下に低減し、オーステナイト安定化元素であるNiを1%以上添加した成分の鋼をAc1点以上Ac3点以下の温度に加熱すると逆変態したオーステナイト相中にNiが濃化しオーステナイトの安定性が高くなるため、室温まで冷却してもオーステナイトが保持される。すなわち、マルテンサイト母相中に残留オーステナイトが微細に分散した組織となる。これをAc1点以下の温度で焼戻し処理すると低温靱性が大幅に向上する。逆変態したオーステナイトの安定性を向上させるにはNi量は多いほどよいが、多すぎるとAc1点が低下し強度調質可能範囲が制限されるので、Ni添加量の上限を3%とした。Ac1点以上Ac3点以下の温度に

30

【課題を解決するための手段】本発明者らは、成分の異なる種々の素材に対して種々の熱処理を行い、低温靱性について研究を重ねた結果、Cを0.10%以上0.18%以下、Niを1%以上3%以下に調整した1.3%Cr鋼を熱間圧延法により造管した後、Ac1点以上Ac3点以下の温度に加熱し続いて室温まで冷却するとマルテンサイト母相中に残留オーステナイトが微細に分散した組織となり、これをAc1点以下の温度で焼戻し処理すると低温靱性が大幅に向上することと、上記成分範囲内であれば熱間加工性を劣化させるδフェライトの析出を防止できることを知見した。

【0005】本発明はこのような知見に基づいて構成したものであり、その要旨とするところは、重量%で、

Si : 0.5%以下、
P : 0.02%以下、
Cr : 1.2~1.4%、
Al : 0.3%以下、

Cu : 1.5%以下、
Ca : 0.001~0.01%

加熱して逆変態したマルテンサイトを室温まで冷却するときにマルテンサイト変態するのを防止するためにはC量は低いほどよいが、熱間加工性を劣化させるδフェライトの生成を防止するため下限を0.1%とした。

【0007】熱間圧延法により造管した後、Ac1点以上Ac3点以下の温度に加熱し続いて室温まで冷却する熱処理を行う前に、Ac3点以上950℃以下の温度域に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却する熱処理を行うと、低温靱性を一層向上させることができる。これは、熱間圧延法により造管した後オーステナイトと未固溶炭化物の共存温度域に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却すると、未固溶炭化物の粒界ピンニングによるオーステナイト粒成長の抑制効果によりオーステナイト粒径を細粒化することができ、また、固溶炭素が少ないので空冷以上の速度で冷却すると粒界への粗大クロム炭化物の析出を抑制できるからである。

【0008】必要に応じてAc3点以上950℃以下の温度域に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却し、Ac1点以上Ac3点以下の温度に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却したマルテンサイトと残留オーステナイトの2相混合組織を、Ac1点以下の温度で焼戻し処理すると所要の強度・靱性が得られるが、焼戻し温度がAc1点を超えると降伏応力が急激に低下するため強度を安定的に造り込むことができない。それゆえ焼戻し温度をAc1点以下とした。

【0009】本発明におけるマルテンサイト系ステンレス鋼管の成分限定理由は以下の通りである。

C : Cは0.18%を超える耐食性及び靱性の劣化が

50

生じるので上限を0.18%とした。また、0.10%より少ないと熱間加工温度域でδフェライトが析出して熱間加工性を劣化させるので加減を0.10%とした。

【0010】Si: Siは製鋼工程において脱酸剤として添加されるものである。0.5%を越えて含有されると靱性が劣化することから、上限を0.5%とした。

【0011】Mn: Mnはオーステナイト安定化元素であり、熱間加工時にδフェライトの析出を抑制することにより圧延疵防止に有効であるが、0.1%未満ではその効果は発現されず、1.5%を超えて添加すると粒界強度を低下させ靱性が劣化するので、最適添加範囲を0.1%~1.5%とした。

【0012】P: Pは粒界に偏析して粒界強度を低下させ、靱性を劣化させる不純物元素であり、可及的低レベルが望ましいが、現状精錬技術の到達可能レベルとコストを考慮して、上限を0.02%とした。

【0013】S: Sは熱間加工性及び靱性を劣化させる不純物元素であり、可及的低レベルが望ましいが、現状精錬技術の到達可能レベルとコストを考慮して、上限を0.01%とした。

【0014】Cr: Crは耐食性向上の基本元素であり、十分な耐食性を得るには12%以上の添加が必要であるが、フェライト安定化元素でもあり、多すぎると熱間加工時にδフェライトが析出して熱間加工性を劣化するため、上限を14%とした。

【0015】Ni: Niはオーステナイト安定化元素であり、圧延疵につながるδフェライトの生成を抑止するとともに、マルテンサイト母相中に残留オーステナイトを微細分散させ靱性を向上させるのに有効であるが、1%未満ではその効果は発現されず、3%を超えて添加するとAc1点が低下し強度調質可能範囲が制限されることから、最適添加量を1%~3%とした。

【0016】Al: Alは製鋼工程において脱酸及び脱硫を促進させるために添加される。0.3%を超えて含有されると靱性が劣化することから、上限を0.3%とした。

【0017】N: Nは窒化物を形成し結晶粒粗大化を抑制する効果があるが、0.001%未満ではその効果は発現されず、0.08%を超えて添加すると靱性が劣化するため、最適添加量を0.001%~0.08%とした。

【0018】Mo: MoはPの粒界偏析を抑制し靱性向上に有効な元素であり、必要に応じて添加するが、フェライト安定化元素でもあり、多すぎると熱間加工時にδフェライトが析出して熱間加工性を劣化するため、上限を0.5%とした。

【0019】Cu: CuはNiと同様に耐腐食性向上に有効な元素であるとともに、オーステナイト安定化元素

でありδフェライトの生成を抑止し圧延疵防止に有効であるため、必要に応じて添加するが、1.5%を越えて添加すると粒界に過剰に偏析して粒界強度を低下させるため熱間加工性が著しく劣化するため、上限を1.5%とした。

【0020】Ti: TiはSによる熱間加工性劣化を抑制するものであり、必要に応じて添加するが、0.001%未満ではその効果が発現されず、0.05%を超えて添加してもその効果は飽和し、逆に粗大な窒化物を析出して靱性を低下させるため、最適添加量を0.001%~0.05%とした。

【0021】Ca: CaはSによる熱間加工性劣化を抑制するものであり、必要に応じて添加するが、0.001%未満ではその効果が発現されず、0.01%を超えて添加するとCa系介在物が増加して耐硫化物応力割れ性が劣化するので、最適添加量を0.001%~0.01%とした。

【0022】本発明鋼は、主にマンネスマン方式の熱間圧延法によって継目無管に造管される。ここでいうマンネスマン方式の圧延法とは矩形断面もしくは丸断面の管材を用い、プレスロール穿孔法あるいはマンネスマン穿孔法により穿孔した後、必要に応じて傾斜圧延機（エロンゲータ）により延伸し、さらにプラグミルあるいはマンドレルミルにより造管していくプロセスを意味する。

【0023】

【実施例】表1に示す成分の外径177.8mm、肉厚11.5mmの熱間圧延ままの鋼管に表1に示す条件で熱処理を施して650Mpaを超える高強度に調質し、Vノッチシャルピー衝撃試験（JIS Z 2242、フルサイズ、L方向）を行い破面遷移温度を求めた。また、降伏応力を引張試験（JIS Z 2241）により求めた。結果を表1に示す。表1において2相域処理とはAc1点以上Ac3点以下の温度に加熱し続いて室温まで冷却する熱処理を意味する。

【0024】本発明（No. 1~No. 10）によれば降伏応力が650Mpaを超える高強度を有しかつ破面遷移温度が-30℃以下の良好な低温靱性が得られることが明らかである。特に、Ac1点以上Ac3点以下の2相域温度に加熱する熱処理を行う前に、Ac3点以上950℃以下の温度域に加熱し続いて室温まで空冷以上の速度で冷却する熱処理を行うと、いっそう優れた低温靱性が得られることが明らかである（本発明No. 9, 10）。一方、比較例（No. 11~No. 18）ではいずれも破面遷移温度が0℃以上であり良好な低温靱性は得られていない。

【0025】

【表1】

10

20

30

40

符号	化学成分 (wt %)										導入条件			2相相変遷温度 (°C)	焼戻し温度 (°C)	降伏応力 (MPa)	延伸率 (%)	備考
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	N	Ni	Mo	Cu	Ti	Cu					
1	0.16	0.3	0.5	0.016	0.007	13.2	0.01	0.02	1.5	—	—	—	—	820	600	703	本発明例	
2	0.17	0.2	0.6	0.017	0.005	12.9	0.02	0.03	1.3	—	—	—	—	810	610	692	本発明例	
3	0.15	0.4	0.4	0.013	0.004	13.1	0.01	0.01	1.7	—	—	—	—	830	590	725	本発明例	
4	0.18	0.3	0.7	0.009	0.008	12.8	0.03	0.02	1.1	—	0.2	—	—	820	620	711	本発明例	
5	0.16	0.3	0.5	0.015	0.005	13.1	0.02	0.02	1.5	0.3	—	—	—	800	605	695	本発明例	
6	0.15	0.5	0.6	0.017	0.005	13.7	0.22	0.02	1.5	—	—	0.04	—	810	600	705	本発明例	
7	0.11	0.3	1.4	0.015	0.002	13.2	0.02	0.01	2.8	—	—	—	—	840	610	691	本発明例	
8	0.15	0.4	0.9	0.013	0.004	12.5	0.01	0.01	2.1	—	—	0.02	0.03	820	600	698	本発明例	
9	0.15	0.4	0.4	0.012	0.003	12.5	0.01	0.04	2.2	—	—	—	—	820	600	713	本発明例	
10	0.17	0.2	0.3	0.017	0.006	12.2	0.17	0.07	1.3	—	—	—	—	820	590	721	本発明例	
11	0.20	0.3	0.5	0.025	0.007	13.2	0.02	0.01	0.1	—	—	—	—	800	630	692	比較例	
12	0.22	0.5	0.7	0.023	0.005	12.7	0.01	0.02	0.2	—	—	—	—	800	620	688	比較例	
13	0.19	0.4	0.4	0.016	0.008	11.7	0.03	0.02	0.1	0.2	—	—	—	820	620	673	比較例	
14	0.23	0.2	0.7	0.018	0.012	13.5	0.02	0.09	0.5	—	0.3	—	—	820	615	695	比較例	
15	0.20	0.3	1.8	0.023	0.005	14.2	0.03	0.05	0.3	—	—	0.02	—	—	500	691	—	比較例
16	0.22	0.2	0.2	0.021	0.005	13.3	0.13	0.02	0.5	—	—	—	0.03	—	520	632	—	比較例
17	0.21	0.7	0.3	0.025	0.003	12.7	0.12	0.01	0.5	—	—	—	—	820	500	635	—	比較例
18	0.23	0.3	0.5	0.027	0.002	12.6	0.02	0.02	0.2	—	—	—	—	820	600	632	—	比較例

【0026】

【発明の効果】 以上のように本発明によれば、降伏応力が650MPaを超える高強度を有しかつ優れた低温靱

性を有するマルテンサイト系ステンレス鋼管の製造方法を提供する。